

used as example - if reference w/  
applied for non-halide

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI  
(c)1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007771592 WPI Acc No: 89-036704/05

XRAM Acc No: C89-016170

XRPX Acc No: N89-027954

Producing rare earth element-doped glass - by supplying main glass raw material and rare earth element raw material to inside of flame, etc.

Index Terms: PRODUCE RARE EARTH ELEMENT DOPE GLASS; SUPPLY MAIN GLASS RAW MATERIAL RARE EARTH ELEMENT RAW MATERIAL FLAME

Patent Assignee: (FUJD) FUJIKURA CABLE WORKS KK

Number of Patents: 002

Number of Countries: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Week Applic No Date LA Pages IPC

JP 63310744 A 881219 8905 JP 87147137 870615

JP 95091072 B2 951004 9544 JP 87147137 870615

6 5 C03B-008/04

(B)

Reference 10

Priority Data (CC No Date): JP 87147137 (870615)

Applications (CC, No, Date): JP 87147137 (870615)

Filing Details: JP95091072 Based on JP63310744

Abstract (Basic): JP 63310744

Supplying main raw material of glass, pref. gaseous Si halide, etc. and raw material of rare earth element, pref. powdered rare earth element chloride (e.g., NdCl<sub>3</sub>) etc. to inside of flame (H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>) so as to form rare earth element-doped glass.

ADVANTAGE - Obtainable in very simple manner rare earth element-doped glass in form of gob, used as laser glass, etc. @ (6pp Dwg. No 0/9)@

File Segment: CPI; EPI

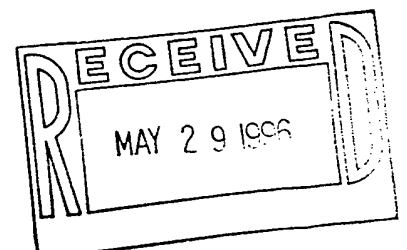
Derwent Class: L01; V07; P81;

Int Pat Class: C03B-008/04; C03B-037/01; C03B-037/018; C03C-004/12;

G02B-006/00

Manual Codes (CPI/A-N): L01-G05; L03-F02

Manual Codes (EPI/S-X): V07-F01A3



[Ref. 10]

[37]

1. A process for producing a rare earth element-doped glass, comprising the steps of:

i) feeding a main glass raw material and a rare earth element-containing raw material into a flame, and

ii) thereby forming a glass containing the rare earth element.

2. A process as defined in Claim 1 wherein the main glass raw material is a gas-state silicon halide.

3. A process as defined in Claim 1 wherein the rare earth element-containing raw material is a powdered chloride.

4. A process as defined in Claim 1 wherein the rare earth element-doped glass is a soot glass.

5. A process as defined in Claim 1 or 4 wherein the rare earth element-doped glass is deposited along an axial direction of a rotating rod-like substrate.

6. A process as defined in Claim 1, 4, or 5 wherein a burner for producing the flame has a multiple pipe structure, and the main glass raw material, the powdered rare earth raw material,  $H_2$ , and  $O_2$  are fed through respective regions divided in the multiple pipe structure.

7. A process as defined in Claim 6 wherein the multiple pipe burner is heated to a temperature close to the sublimation temperature or the vaporization temperature of the powdered rare earth element.

P.3

8. A process as defined in Claim 1 wherein the glass containing the rare earth element is a glass material for optical communication.

[38]

This invention relates to a process for producing a rare earth element-containing glass having good quality with good reproducibility.

[39]

(Problems Which the Invention Aims at Solving)

The aforesaid MCVD technique is suitable for the production of an optical fiber. However, the MCVD technique is not suitable for obtaining a glass, which has an optical activity, as a glass mass to be utilized for the other optical devices.

(Means for Solving the Problems)

In view of the above circumstances, the present invention provides a process for producing a glass, which contains a rare earth element as a dopant, by feeding a main glass raw material and a rare earth element-containing raw material into a flame.

[40]

Figure 1 shows an apparatus for carrying out the process in accordance with the present invention.

In Figure 1, the reference numeral 1 represents a quartz chamber, in which a powdered rare earth element 2,

such as Nd, Br, or Y, is accommodated. By the operation of a vibrator 3, the powdered rare earth element 2 falls at a predetermined rate through a nozzle 5 into a quartz pipe 4, which communicates with an opening at the bottom of the quartz chamber 1.

The reference numeral 6 represents an Ar carrier gas supply pipe for conveying the powder 2. A middle region of a quintuple pipe burner 7 communicates with the quartz pipe 4. A gas of a main glass raw material, e.g.  $\text{SiCl}_4$ , is fed into the second region of the quintuple pipe burner 7 together with an Ar carrier gas. When necessary, gases of other glass raw materials, such as  $\text{GeCl}_4$ , may be fed simultaneously. An  $\text{H}_2$  gas and an  $\text{O}_2$  gas, which will be described later, and a sealing gas, such as Ar, which restricts the reaction with the raw material gas having been fed into the second region, are fed into a third region of the quintuple pipe burner 7. An  $\text{H}_2$  gas and an  $\text{O}_2$  gas serving as combustion gases are fed into fourth and fifth regions of the quintuple pipe burner 7.

A target rod 8 constituted of quartz is located below the burner at an appropriate spacing.  $\text{SiO}_2$  soot (fine glass particles) containing Nd is formed from a flame hydrolysis reaction and a thermal oxidation reaction occurring in a flame 10. The soot is deposited as a preform 9 on the target rod 8. The target rod 8 is rotated around its axis. Also, the target rod 8 is moved down at a predetermined speed in proportion to the amount of the deposited soot such that the spacing from the burner 7 may

be kept constant. Table 1 shows the conditions employed in this embodiment.

Table 1

Burner	Conditions
Middle region	NdCl <sub>3</sub> powder + 100cc/min. of Ar
Second region	80cc/min. of SiCl <sub>4</sub> + 80cc/min. of Ar
Third region	200cc/min. of Ar
Fourth region	3,500cc/min. of H <sub>2</sub>
Fifth region	3,500cc/min. of O <sub>2</sub>

The yield of the rare earth element actually taken into the deposited glass is not clear. However, it is considered that the yield of the rare earth element actually taken into the deposited glass will be at least approximately 70%, while the yield of SiO<sub>2</sub> with respect to SiCl<sub>4</sub> is approximately 50%. This is because the melting temperature of an oxide containing a rare earth element, such as lanthanum, neodymium, erbium, or holmium, is more than 2,000°C and is thus higher than the melting temperature of quartz glass. The size of the thus obtained porous preform 9 was 45mm in diameter and 200mm in length.

The porous preform was placed in a heating furnace, in which the maximum temperature was approximately 1,650°C. The porous preform was thus perfectly vitrified into a transparent glass. At this time, 99 vol% of He, 0.7 vol% of a chlorine gas, and 0.3 vol% of an oxygen gas were introduced into the heating furnace. The thus obtained

glass rod was constituted of a transparent glass having a diameter of 23mm and a length of 100mm. Several experiments revealed that neodymium, erbium, lanthanum, holmium, and the like, could be stably added as dopants to the quartz glass in proportions falling within the range of 10ppm to 1,500ppm. The thus obtained glass rod, which contains the rare earth element as the dopant, can be directly cut and processed, and thereafter can be used as a glass for a laser, an optical amplifier, and the like.

In this embodiment, the burner 7 and the target 8 are located along a single straight line. Alternatively, as illustrated in Figure 2, the burner 7 and the target 8 may be located at a certain angle, e.g. at an angle of 30 degrees, with respect to each other. In Figure 2, similar elements are numbered with the same reference numerals with respect to Figure 1. In Figure 2, the reference 11 represents a duct for discharging an unreacted gas and excess soot.

In this embodiment, as the glass deposit layer, soot is formed and deposited. Alternatively, a transparent glass layer having been directly vitrified may be obtained by increasing the temperature of the burner. Also, in this embodiment, the  $\text{SiO}_2$  glass is employed as the glass containing the rare earth element. However, any of other glasses may be employed. Further, when necessary, a different dopant, such as Ge, P, Ti, B, or F, may be selected and added. As the compound of the rare earth element, besides the chloride, it is possible to employ a

bromide, an iodide, an oxide, a simple substance, or the like.

In the aforesaid embodiment, the powder of the compound of the rare earth element is delivered little by little from the nozzle 5 of the chamber 1 into the middle region of the burner and is guided into the flame by the Ar gas flowing from the supply pipe 6. Alternatively, as illustrated in Figure 3, the entire area of the burner may be heated by a heater 20. In such cases, the compound of the rare earth element can be sublimated or evaporated and can thus be uniformly taken into the flame.

[41]

In Figure 4, the Nd-doped  $\text{SiO}_2$  glass, which has been obtained with the apparatus of Figure 1 in accordance with the present invention, is cut into a circular cylinder-like core rod 30. Also, a soot layer, which is constituted of  $\text{SiO}_2$  and serves as a cladding layer, is deposited around the core rod 30 with an external deposition technique, and a preform 32 is thereby formed.

[42]

The soot preform 32, which had thus been obtained, was placed in a heating furnace 34 shown in Figure 5 and was subjected to the dehydration and the vitrification into a transparent glass under the conditions listed in Table 3. In this manner, a transparent glass preform was obtained, which was constituted of the  $\text{SiO}_2$  core containing Nd and an

F-doped SiO<sub>2</sub> cladding.



⑭ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 03 B 37/018  
8/04  
37/018  
# C 03 C 4/12  
G 02 B 6/00

識別記号  
3 5 6

庁内整理番号  
A-7344-4G  
7344-4G  
C-7344-4G  
6570-4G  
A-7370-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 希土類元素ドーブガラスの製造方法

⑯ 特 願 昭62-147137

⑰ 出 願 昭62(1987)6月15日

⑱ 発 明 者 山 内 良 三  
⑱ 発 明 者 西 出 研 二  
⑱ 発 明 者 宮 本 末 広  
⑲ 出 願 人 藤倉電線株式会社  
⑲ 代 理 人 弁理士 竹 内 守

千葉県佐倉市六崎1440番地 藤倉電線株式会社佐倉工場内  
千葉県佐倉市六崎1440番地 藤倉電線株式会社佐倉工場内  
千葉県佐倉市六崎1440番地 藤倉電線株式会社佐倉工場内  
東京都江東区木場1丁目5番1号

明 細 書

1 発明の名称

希土類元素ドーブガラスの製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 火炎内に主ガラス原料と希土類元素含有原料とを送りこみ、希土類元素を含むガラスを生成させることを特徴とする希土類元素ドーブガラスの製造方法。

(2) 主ガラス原料がガス状のハロゲン化ケイ素であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の希土類元素ドーブガラスの製造方法。

(3) 希土類元素含有原料が粉末状の塩化物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の希土類元素ドーブガラスの製造方法。

(4) 希土類元素ドーブガラスがシートガラスであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の希土類元素ドーブガラスの製造方法。

(5) 希土類元素ドーブガラスを回転する棒状基体の軸方向に堆積させることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第4項記載の希土類元素ドーブ

ガラスの製造方法。

(6) 火炎を発生させるバーナが多重管構造であつて、各管ごとに主ガラス原料ガス、粉末状希土類原料、 $H_2$ 、 $O_2$ が供給されることを特徴とする特許請求の範囲第1項、<sup>(5)</sup>項又は<sup>(5)</sup>項記載の希土類元素ドーブガラスの製造方法。

(7) 多重管バーナが粉末状の希土類元素の昇華温度もしくは気化温度に近い温度に加熱されてなることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の希土類元素ドーブガラスの製造方法。

(8) 希土類元素を含むガラスが光通信用ガラス材であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の希土類元素ドーブガラスの製造方法。

3 発明の詳細な説明

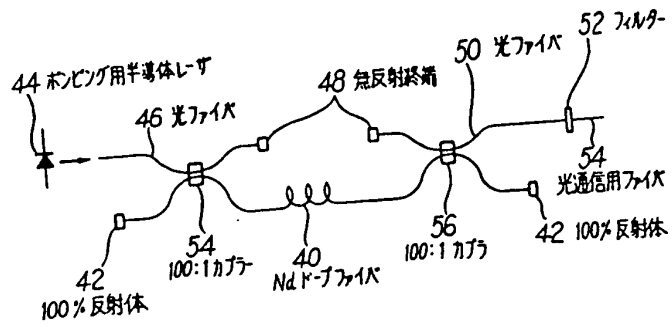
<産業上の利用分野>

この発明は、希土類元素を含有するガラスを高品質かつ再現性よく製造する方法に関する。

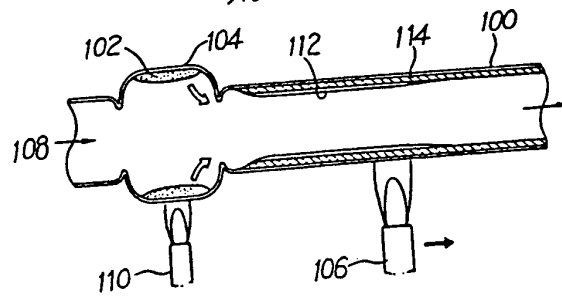
<従来の技術>

希土類元素、例えば Nd ドーブガラスの一種である Nd ドーブ YAG ガラスは、光学的活性が高く、

第8図



第9図



ところで実際に堆積するガラス中に取込まれる希土類元素の収率は定かではないが、 $\text{SiCl}_4$  の  $\text{SiO}_2$  としての収率が約50%程度であるのに対しては概70%以上の高さと考えられる。これはランタン、ネオジウム、エルビウム、ホルミウムなどの希土類元素を含む酸化物の融点が2000℃数百度以上と高く石英ガラスのそれよりも高いからである。かくして得られた多孔質プリフォーム9の寸法は直径45mm、長さ200mmであつた。

この多孔質プリフォームを炉内最高温度約1650℃の加熱炉内に挿入して完全な透明ガラス化を図つた。このとき加熱炉内には99%重量%の $\text{H}_2$ と0.1%重量%の塩素ガスと0.3%重量%の酸素ガスを流した。得られたガラス棒は直径23mm、長さ1000mmの透明ガラスであつた。なお最つかの実験の結果ではネオジウム、エルビウム、ランタン、ホルミウムなどを10ppm~1500ppmの範囲で安定に石英ガラス中にドーパントとして添加することができた。このようにして得られた希土類元素をドーパントとして含むガラス棒は、そのま

ま切出して加工することによりレーザ用ガラス、光増倍器用ガラス等に用いることができる。

なお、この実施例ではバーナ7とターゲット8とを一直線上に配置したが、必ずしもこれに限定されるものでなく第2図に示すようにある角度例えば30度の角度をもつて行うこともできることは云うまでもない。図中、同一符号は第1図と同一部分を示す。図において、11は未反応ガス、余剰のストを排気するダクトである。

この実施例ではガラス堆積層としてストを生じて堆積させたが、バーナの温度を高めることにより直接ガラス化した透明ガラス層を得ることができる。さらにこの例では希土類元素を含むガラスとして $\text{SiO}_2$ ガラスの例を示したが他のガラスでもよく、また必要に応じて他のドーパントとしてGd, P, Ti, B, F等を通気導入して入れることも可能である。さらに希土類元素の化合物としては塩化物の他に臭化物、ヨウ化物、酸化物、単体などを用いることができる。

さらに、希土類元素の化合物の粉体は、チャン

ベ1のノズル5から徐々にはバーナ中心層に吐出され、供給パイプ6からのArガスによつて火炎内に導かれるのであるが、第3図に示すようにバーナ全体をヒータ20により加熱しておけば吐出された希土類元素化合物を昇華もしくは蒸発して均一性良く火炎内に取り込むことができる。なお図中同一符号は第1図と同一物を示す。このバーナ7を加熱する加熱体としては例えば、酸化物雰囲気ではSiC製発熱体や白金線が使用できる。また、不活性もしくは中性ガス雰囲気ならカーボン発熱体を使用できるが、いずれにしても800~1100℃程度に加熱すればよい。さらにはバーナ7全体を800~1100℃程度に加熱することからバーナ構成材料としては石英ガラス、アルミナ、ジルコニアなどの酸化物からなる耐火物が好ましい。

第4図は、この発明による第1図の装置を用いて得られたNdドーパ $\text{SiO}_2$ ガラスを切り出して円柱状のコア棒30となし、このまわりに外付法によりクラッディング層となるべき $\text{SiO}_2$ からなるスト層を堆積させてプリフォーム32としてなる

もので、その際の条件は以下の第2表のとおりである。

第2表

Ndドーパ $\text{SiO}_2$ コア材	条件	回転速度
$\text{SiCl}_4$	1000cc/分	45rpm
$\text{H}_2$	3000cc/分	
$\text{O}_2$	4000cc/分	
バーナトラバース速度	400mm/分	
堆積速度	1.05g/分(平均値)	
堆積外径	120mmφ(最終径)	

かくして得られたストプリフォーム32を第5図に示す加熱炉34内に下記の第5表に示す条件下で脱水、透明ガラス化を行つてNdを含む $\text{SiO}_2$ コア、Fドーパ $\text{SiO}_2$ クラッディングからなる透明ガラスプリフォームを得た。

なお、図において36はプリフォーム32が通される石英製のマッフルチューブ、38はガス供

給口である。

第 3 表

工程 条件	水	透明ガラス
マツフルチユ ープ内最高温度	950℃	1650℃
雰囲気ガス流量		
H <sub>2</sub>	20ℓ/分	20ℓ/分
CF <sub>4</sub>	250cc/分	250cc/分
O <sub>2</sub>	100cc/分	100cc/分
プリフォーム 降下速度	1000mm/分	1000mm/分

かくして得られたコアクラッド型プリフォームを125μmに紡糸してファイバ化したところその伝送特性は第6図に示す如くであつた。この結果からわかるように最低損失は波長1.06μmで0.9dB/km、1.3μmで1.5dB/kmであり非常に優れた光ファイバが得られた。

さらに第7図は、第4～5図の方法によつて得

端はフィルタ52を介して通信用の光ファイバ54と接続され、他端は無反射終端48を構成している。そしてこの発明によるNdドーブファイバ40と両ファイバ46、50とは100:1カブラー54、56を介して結合されている。

以上の構成において、ポンピング用半導体レーザー44からのレーザー光はファイバ46、カブラー54を介してこの発明のNdドーブファイバ40に結合され、ここで励起されて所定のエネルギーレベルに達するとカブラー56を介してファイバ50に結合され、フィルタ52を経て所定の波長の光が通信用ファイバ54にレーザー、出力光として伝播される。

#### <効果>

この発明によると、極めて簡単な方法で希土類元素を含むガラス塊を得ることができるため光学的活性の高いレーザー用ガラス、光増幅器用ガラスを再現性よく得ることができる。

また、この希土類元素を含むガラス塊を切り出して加工し、その上に他のガラス層を形成すると

られた光ファイバに0.8μmの波長を発振している半導体レーザー光を入射させたときに生じる発光の波長特性を示す。このファイバではNdの添加量は約500ppmであつて、その結果は、波長1.07μm付近に、ファイバレーザーとしての動作に通じた強い発光が観測され、このような目的に優れていることを示している。

第8図は、第4～5図によつて得られたファイバをレーザー発振器として用いた一例を示したものである。図において、40は、この発明による長さ30mのNdドーブシリカコア-フドーブレリヤフラッドファイバで、その両端には100%反射体42(ミラー、選択的反射膜等)がとりつけられている。

44は、ポンピング用の半導体レーザー、46は、一般の光ファイバで、半導体レーザー44からのレーザー光を受けるもので、他端は、マッチングオイル液中に浸漬するなどして無反射終端48を構成している。

一方50はもう一つの一般の光ファイバで、一

とによりファイバ型レーザーとすることもできる等多大の効果を奏する。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は、この発明方法に用いられる装置を示す断面図、第2図は、この発明の他の実施例を示す一部拡大図、第3図は、この発明のバーナ部の他の例を示す概略図、第4、5図は、この発明の他の例を示す説明図、第6図は、第4、5図による応用例を示す説明図、第7図は、同ファイバの損失波長特性を示すグラフ、第8図は、この発明のNdドーブファイバをレーザー発振器に応用した例を示す説明図、第9図は従来法を示す説明図である。

図において、2…希土類元素含有粉体

7…多重管バーナ

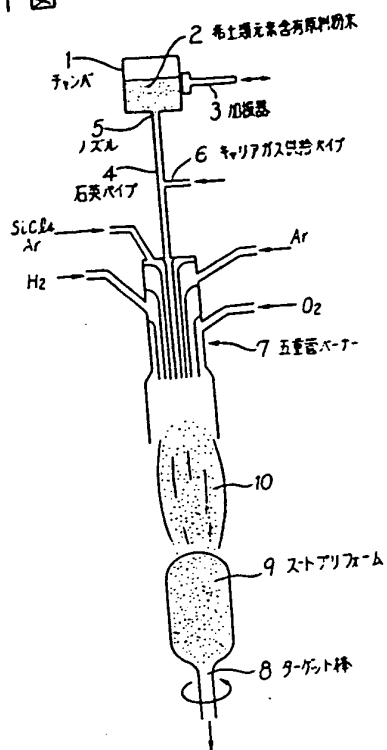
9…希土類元素含有

SiO<sub>2</sub>ガラスシート

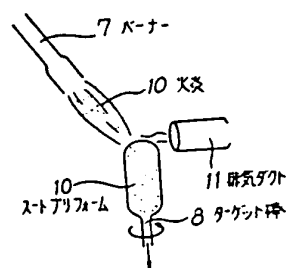
プリフォーム

代理人 井理士 竹 内 守

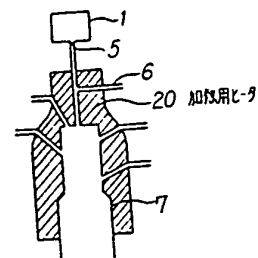
第1図



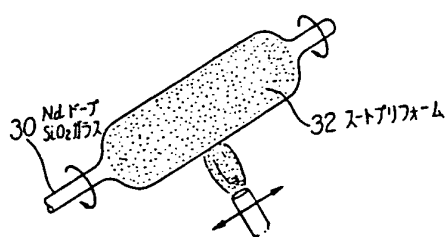
第2図



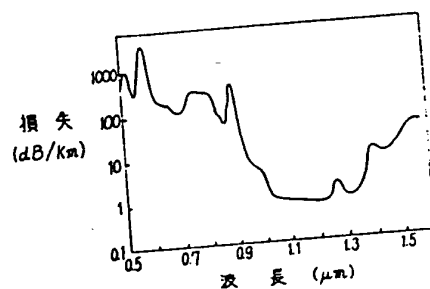
第3図



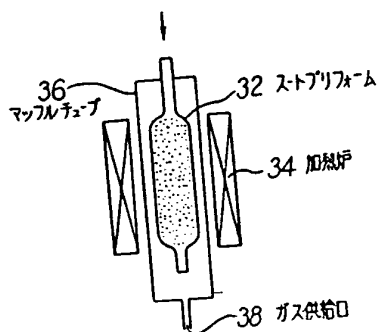
第4図



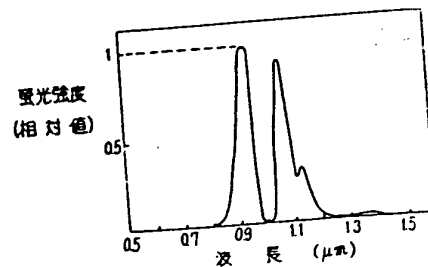
第6図



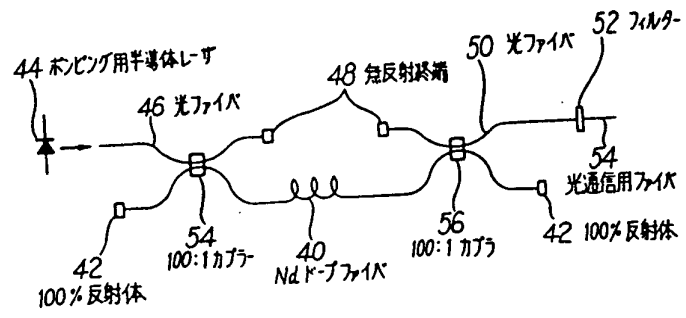
第5図



第7図



第8図



第9図

